

PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願



世界知的所有権機関
国際事務局

(51) 国際特許分類6
C09K 11/06, H05B 33/14

A1

(11) 国際公開番号

WO99/52992

(43) 国際公開日

1999年10月21日(21.10.99)

(21) 国際出願番号 PCT/JP99/01873
(22) 国際出願日 1999年4月8日(08.04.99)
(30) 優先権データ
特願平10/98013 1998年4月9日(09.04.98) JP
(71) 出願人(米国を除くすべての指定国について)
出光興産株式会社(DEMITSU KOSAN CO., LTD.)[JP/JP]
〒100-0005 東京都千代田区丸の内三丁目1番1号 Tokyo, (JP)
(72) 発明者: および
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ)
東 久洋(HIGASHI, Hisahiro)[JP/JP]
細川地潮(HOSOKAWA, Chishio)[JP/JP]
〒299-0293 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 Chiba, (JP)
(74) 代理人
弁理士 東平正道(TOHEI, Masamichi)
〒299-0107 千葉県市原市姉崎海岸24番地4
出光興産株式会社内 Chiba, (JP)

(81) 指定国 CN, JP, KR, US, 欧州特許(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)

添付公開書類
国際調査報告書

(54) Title: ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE

(54) 発明の名称 有機エレクトロミネッセンス素子

(57) Abstract

A durable, high-luminance, organic electroluminescent device, which is easy to manufacture, has a luminous layer between two electrodes. The luminous layer contains a compound having a molecular structure in which electronic carrier units and hole carrier units are coupled by binding groups.

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (JP)

再公表特許 (A1)

(11)国際公開番号

WO 99/52992

発行日 平成13年1月23日 (2001.1.23)

(43)国際公開日 平成11年10月21日 (1999.10.21)

(51)Int.Cl.

識別記号

F I

C 0 9 K 11/06

H 0 5 B 33/14

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求(全45頁)

出願番号 特願平11-551483
(21)国際出願番号 PCT/JP99/01873
(22)国際出願日 平成11年4月8日(1999.4.8)
(31)優先権主張番号 特願平10-98013
(32)優先日 平成10年4月9日(1998.4.9)
(33)優先権主張国 日本 (JP)
(81)指定国 E P (AT, BE, CH, CY,
DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LU, MC, NL, PT, SE), CN, JP, KR,
US

(71)出願人 出光興産株式会社
東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
(72)発明者 東 久洋
千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
(72)発明者 細川 地潮
千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
(74)代理人 弁理士 東平 正道

(54)【発明の名称】 有機エレクトロミネッセンス素子

(57)【要約】

本発明は、高輝度で、耐久性に優れ、しかも作製が容易な有機EL素子を提供するものであり、二つの電極間に発光層を設けた有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光層に、電子輸送ユニットと正孔輸送ユニットとを連結基で結合して構成した分子化合物を含むものである。

【特許請求の範囲】

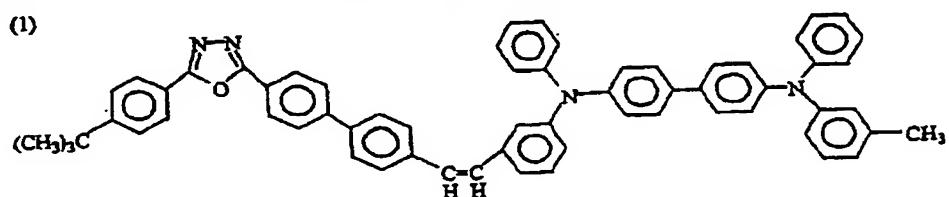
- 1 二つの電極間に発光層を設けた有機エレクトロルミネッセンス素子において
発光層が、電子輸送ユニットと正孔輸送ユニットとを連結基で結合して構成した分子化合物を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。
- 2 二つの電極間に発光層を設けた有機エレクトロルミネッセンス素子において
発光層が、電子輸送ユニットと正孔輸送ユニットとを直接又は連結基で結合して構成した分子化合物を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。
- 3 前記発光層が、再結合サイト形成物質を含有することを特徴とする請求項1又は2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- 4 前記電子輸送ユニットにおける電子移動度を、 $1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ 以上の値とすることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- 5 前記正孔輸送ユニットにおける正孔移動度を、 $1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ 以上の値とすることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- 6 前記電子輸送ユニットが、ペリノン誘導体、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、フェナントロリン誘導体、キノキサリン誘導体、シロール誘導体、3個以上の環を含む縮合多環芳香族誘導体およびキノリン錯体誘導体からなる群から選択される少なくとも一つの化合物である請求項1～5のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- 7 前記正孔輸送ユニットが、トリフェニルアミン類およびスチルベン誘導体類あるいはいずれか一方の化合物である請求項1～6のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- 8 前記連結基が、アルキレン、ビニレン、エタンジイリデンおよびアリーレンからなる群から選択される少なくとも一つの連結基である請求項1～7のいずれ

か1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

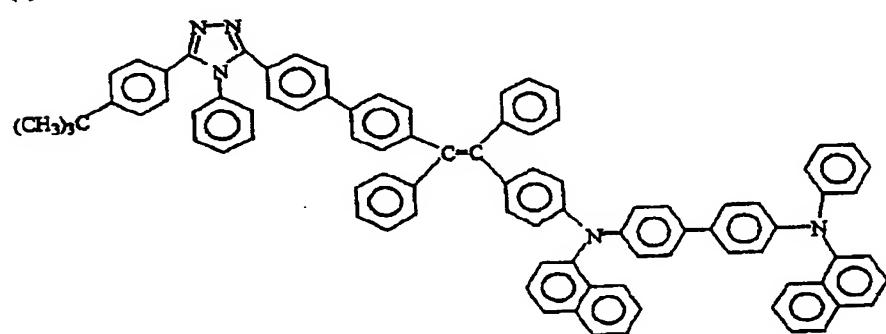
9 前記連結基が、アルキレン、ビニレン、エタンジイリデン、スチリル、エーテル、アミンおよびアリーレンからなる群から選択される少なくとも一つの連結基である請求項1～8のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

10 前記分子化合物が下記式(1)～(14)で表される少なくとも一つである請求項1～9のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

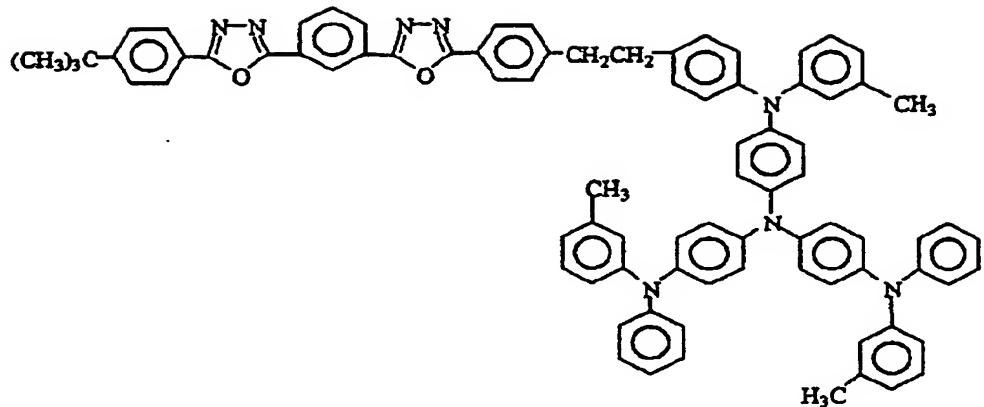
(1)



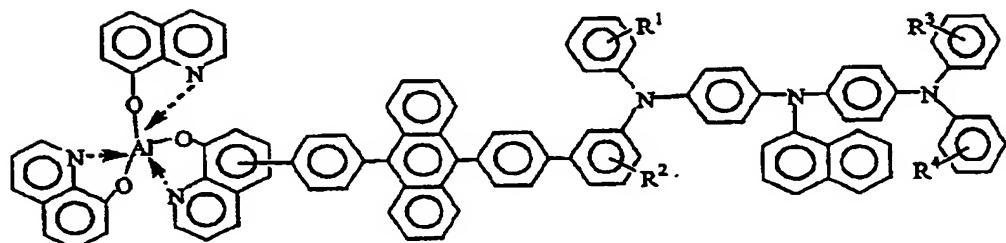
(2)



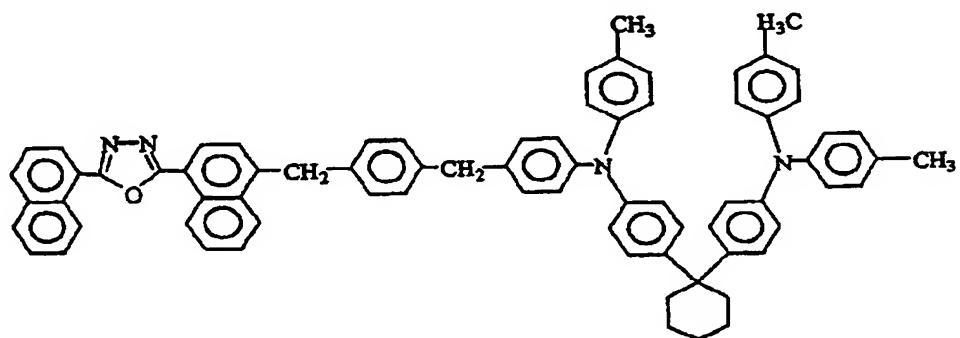
(3)



(4)



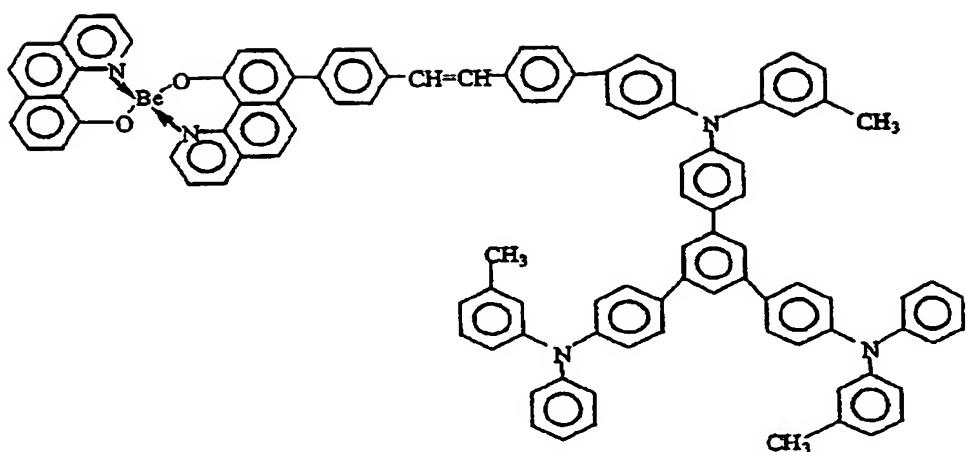
(5)



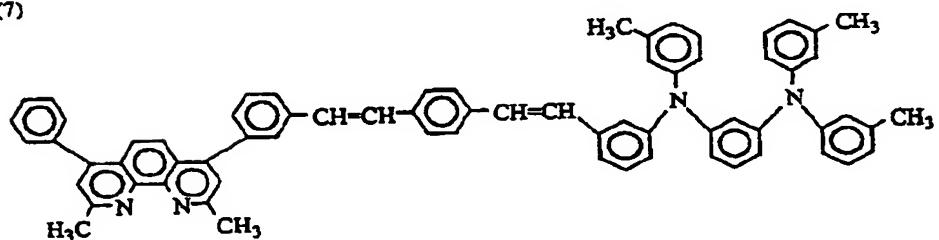
(5)

WO 99/52992

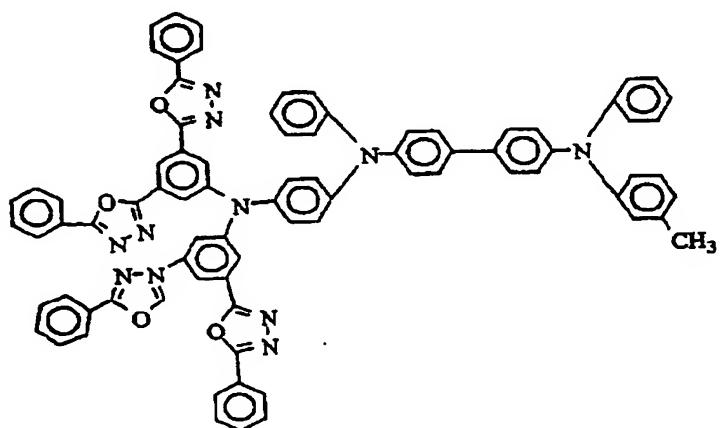
(6)



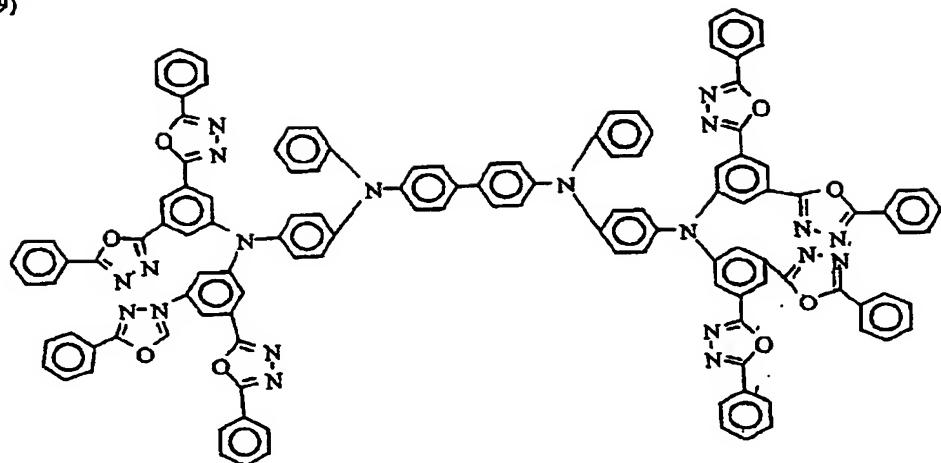
(7)



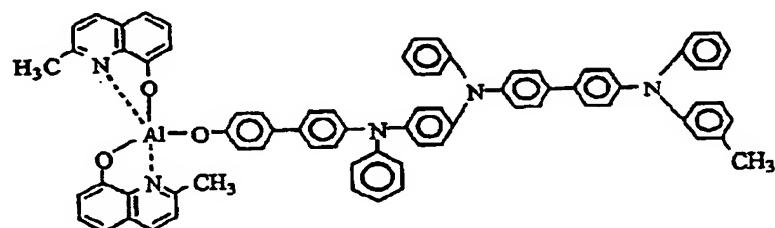
(8)



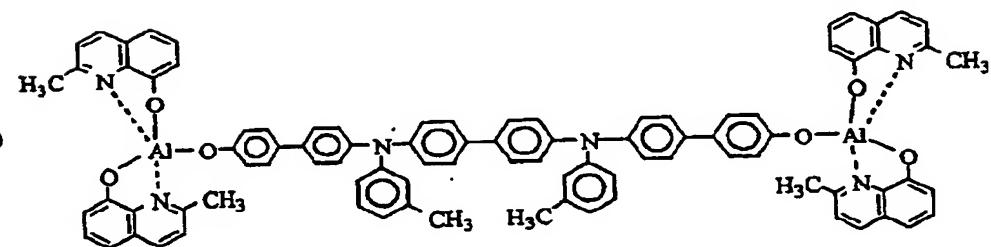
(9)



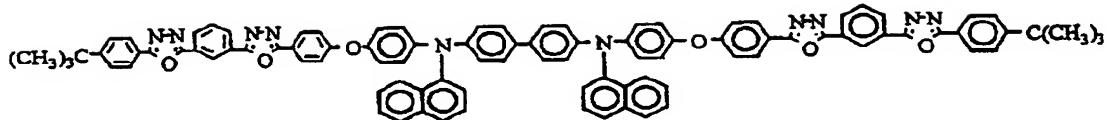
(10)



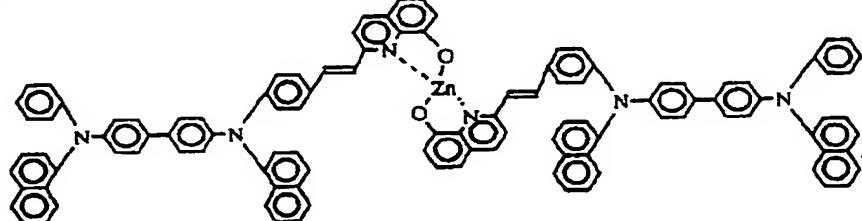
(11)



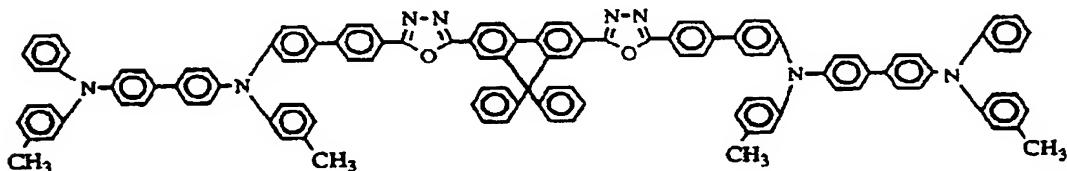
(12)



(13)



(14)



11. 前記再結合サイト形成物質が、スチリルアミン系化合物、キナクリドン誘導体、ルブレン誘導体、クマリン誘導体およびピラン誘導体からなる群から選択される少なくとも一つの化合物である請求項1～10のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

12. 前記電子輸送ユニットと前記正孔輸送ユニットが、エキサイプレックスまたは電荷移動錯体を形成しないことを特徴とする請求項1～11のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

13. 発光層が、電子輸送ユニットと正孔輸送ユニットとを含有するコポリマーであることを特徴とする請求項1～12のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

有機エレクトロルミネッセンス素子

技術分野

本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機EL素子と称する場合がある。）に関する。より詳しくは、高輝度で、耐久性に優れ、しかも作製が容易な有機EL素子に関する。

背景技術

有機エレクトロルミネッセンス素子の発光層として、正孔輸送能化合物と、電子輸送能化合物とを混合して用いた有機EL素子が特開平2-2250292号公報、特開平2-291696号公報あるいは特開平3-790号公報に開示されている。しかしながら、開示された有機化合物は、正孔輸送性能や電子輸送性能が不充分であり、高い発光輝度を得ることが困難であった。また、耐熱性や、耐久性に乏しく、連続駆動させた場合に、容易に結晶化して、発光輝度が低下しやすいという問題が見られた。さらには、正孔輸送能化合物と電子輸送能化合物とを均一に混合することが容易でなく、発光が不均一となったり、均一な薄膜形成が困難であるなどの問題が見られた。

そこで、有機EL素子の発光層として、正孔輸送能と、電子輸送能の両方を有する有機化合物を用いた有機EL素子が、特開平2-210790号公報に開示されている。しかしながら、開示された有機化合物は、電子輸送性能や正孔輸送性能を示す構造の組み合わせが限られており、電子輸送性能と正孔輸送性能との調整が困難であり、またこれらの輸送能のバランスが悪いという問題が見られた。

また、開示された有機化合物は、電子輸送性能や正孔輸送性能が未だ不充分であり、有機EL素子として高い発光輝度を得ることが困難であった。さらに、耐熱性や、耐久性についても乏しく、有機EL素子を連続駆動させた場合に、容易に結晶化して、発光輝度が低下しやすいという問題も見られた。

本発明は、それぞれ単独において電子輸送性能に優れた電子輸送ユニットと、正孔輸送性能に優れた正孔輸送ユニットとを分子内に有し、しかもこれらのユニ

ットを直接又は連結基で結合することにより、発光層における電子輸送性能と正孔輸送性能とのバランスを調整することができ、また、単層でも耐久性に優れ、高い発光輝度を有する有機EL素子が得られることを見出し、本発明を完成させたものである。

ここで、正孔輸送ユニットは単独で用いても、正孔輸送層としての性能を示し、薄膜性及び耐久性においても、何ら劣ることのない化合物性能を示す。電子輸送ユニットもそれ単独で電子輸送層としての性能を示し、薄膜性及び耐久性においても劣らない化合物である。

すなわち、本発明は、高輝度で、耐久性に優れ、しかも作製が容易な有機EL素子を提供することを目的とするものである。

発明の開示

発明は、二つの電極間に発光層を設けた有機EL素子において、発光層に、電子輸送ユニットと正孔輸送ユニットとを直接或いは連結基で結合して構成した分子化合物を含有した有機EL素子に関する。

このように電子輸送ユニットと正孔輸送ユニットとを直接或いは連結基で結合した分子化合物を用いることにより、発光層における電子輸送性能と正孔輸送性能とのバランスを調整し、高輝度で、耐久性に優れた有機EL素子を提供することができる。

また、本発明の有機EL素子を構成するにあたり、発光層に、再結合サイト形成物質を含有することが好ましい。

このように再結合サイト形成物質を含有することにより、発光層の中央付近で、電子と正孔とを再結合させることができ、より高い発光輝度を得ることができる。

また、本発明の有機EL素子を構成するにあたり、電子輸送ユニットにおける電子移動度を、 $1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V s}$ 以上の値とすることが好ましい。また同様に、正孔輸送ユニットにおける正孔移動度を、 $1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V s}$ 以上の値とすることが好ましい。例えば、このような電荷移動度は前記ユニットを薄膜状に形成し、さらに電極で挟んだ素子に対して、Time of Flight等の方法により計

測できるものである。

また、本発明の有機EL素子を構成するにあたり、電子輸送ユニットが、ペリノン誘導体、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、フェナントロリン誘導体、キノキサリン誘導体、シロール誘導体、3個以上の環を含む縮合多環芳香族誘導体およびキノリン錯体誘導体からなる群から選択される少なくとも一つの化合物であることが好ましい。

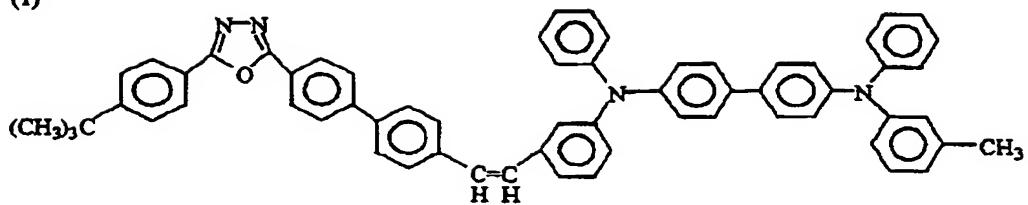
また、本発明の有機EL素子を構成するにあたり、正孔輸送ユニットが、トリフェニルアミン類およびスチルベン誘導体類あるいはいずれか一方の化合物であることが好ましい。

また、本発明の有機EL素子を構成するにあたり、連結基が、アルキレン、ビニレン、エタンジイリデン、スチリル、エーテル、アミンおよびアリーレンからなる群から選択される少なくとも一つの連結基であることが好ましい。なお、連結基については、電子輸送ユニット或いは正孔輸送ユニットに含まれていてよい。

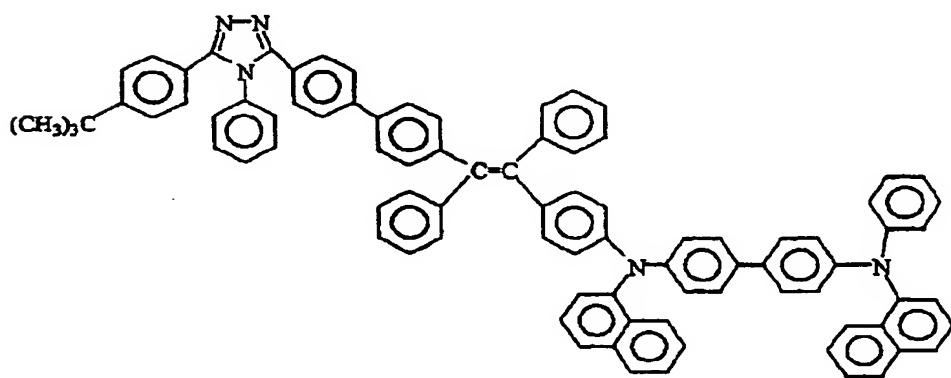
また、本発明の有機EL素子を構成するにあたり、分子化合物が下記式(1)～(14)で表される少なくとも一つであることが好ましい。

なお、式(4)中、R₁、R₂、R₃、R₄は、それぞれ同一でも異なっていても素数1～10のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数6～20のアルキル置換アリール基または炭素数12～30のアリールオキシアリール基である。

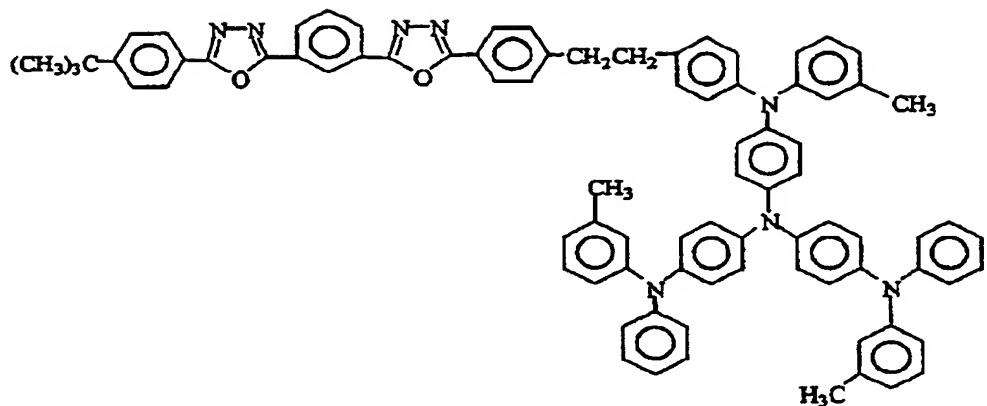
(1)



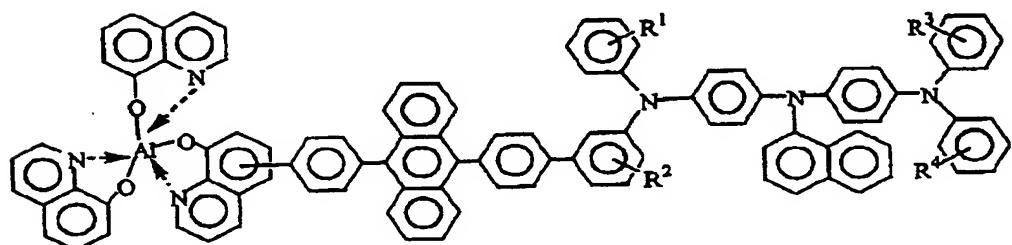
(2)



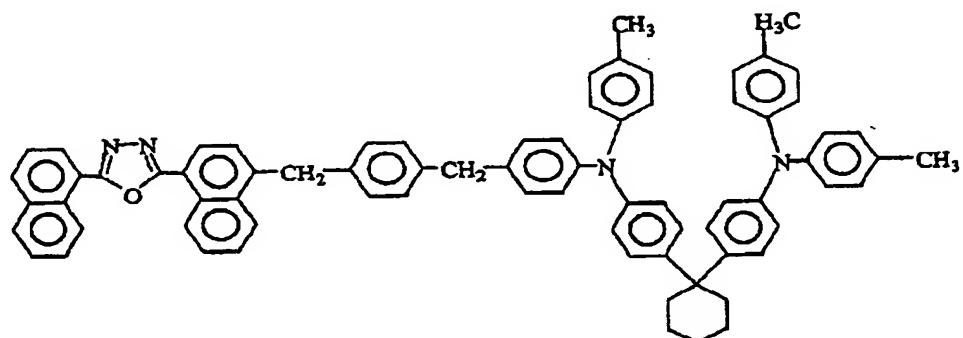
(3)



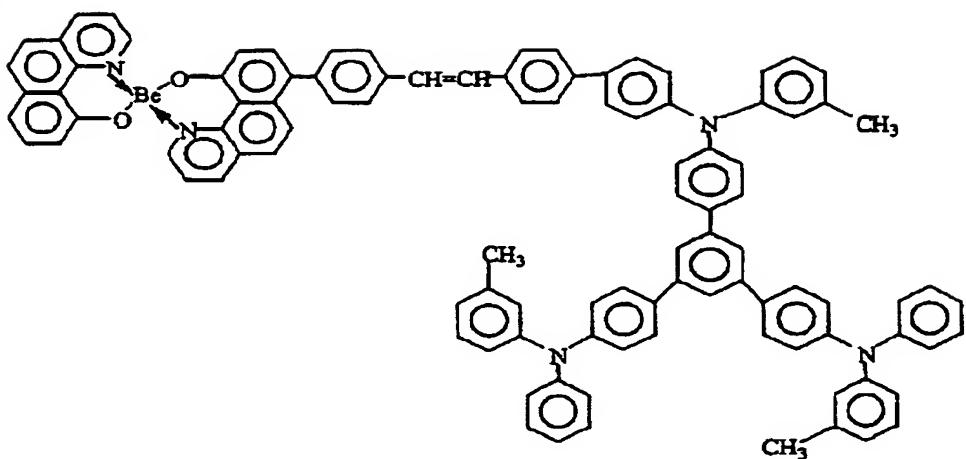
(4)



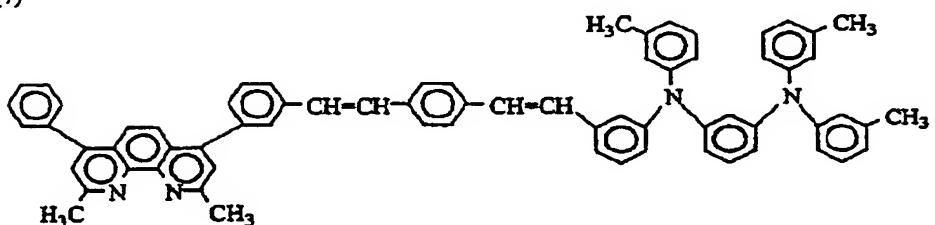
(5)



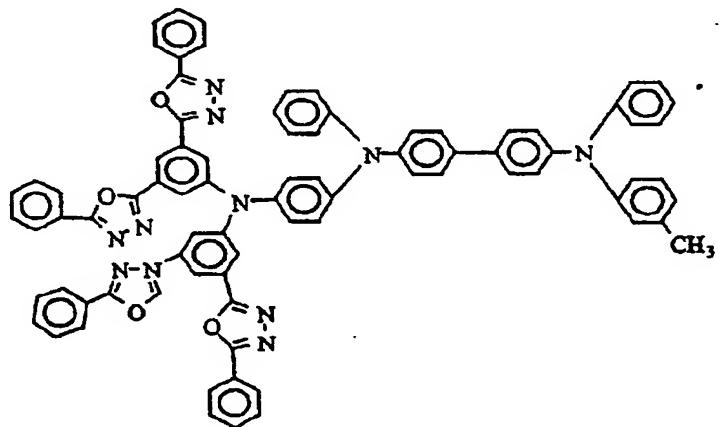
(6)



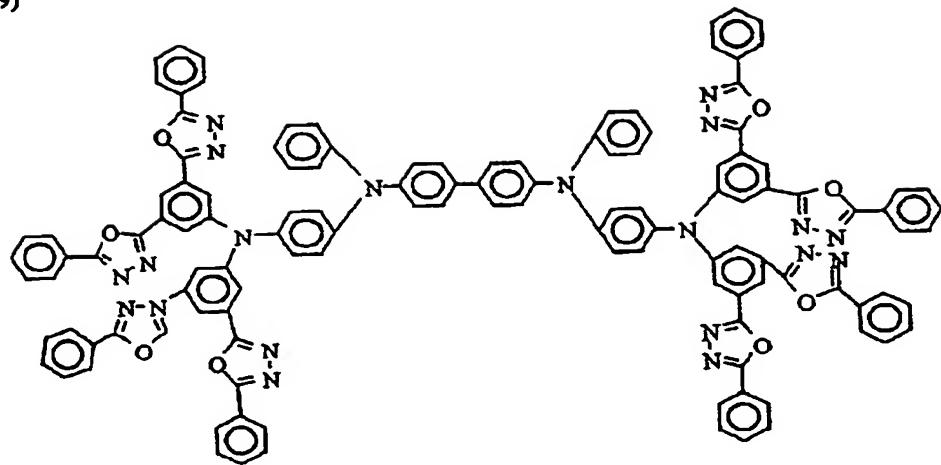
(7)



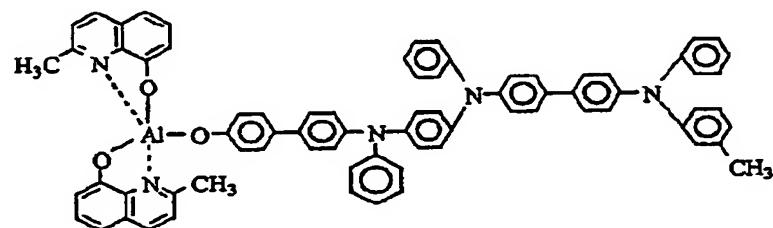
(8)



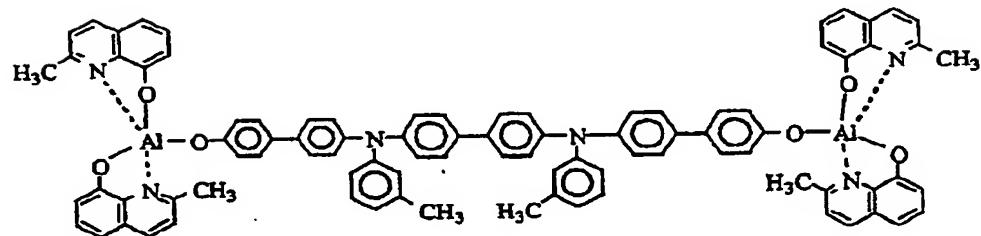
(9)



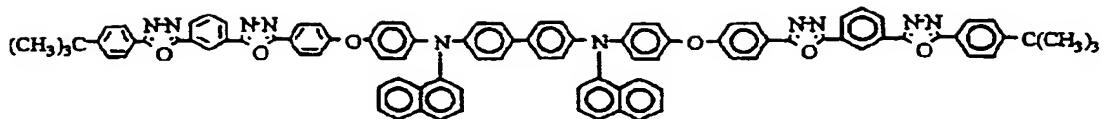
(10)



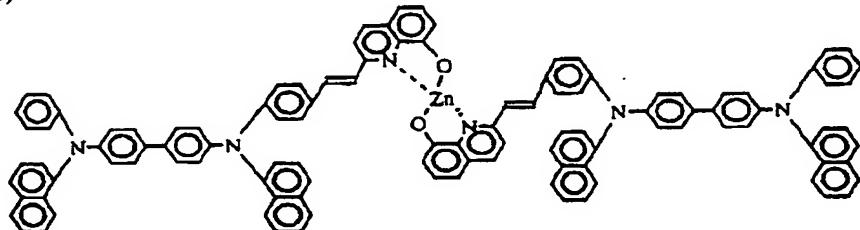
(11)



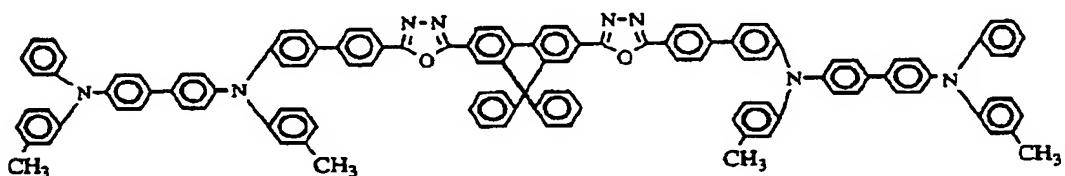
(12)



(13)



(14)



また、本発明の有機EL素子を構成するにあたり、再結合サイト形成物質が、スチリルアミン系化合物、キナクリドン誘導体、ルブレン誘導体、クマリン誘導体およびピラン誘導体からなる群から選択される少なくとも一つの化合物であることが好ましい。

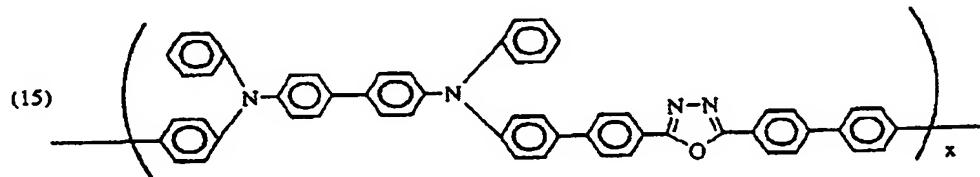
また、本発明の有機EL素子を構成するにあたり、電子輸送ユニットと正孔輸送ユニットが、エキサイプレックスまたは電荷移動錯体を形成しないことが好ましい。エキサイプレックスまたは電荷移動錯体を形成すると、発光層における再結合サイト形成物質に対して、エネルギーが移動するのを阻害し、発光輝度および発光効率を著しく低下させる傾向がある。

本発明の有機EL素子を構成するにあたり、電子輸送ユニットと正孔輸送ユニットとを含有するコポリマーであってもよい。好ましくは、電子輸送ユニットと

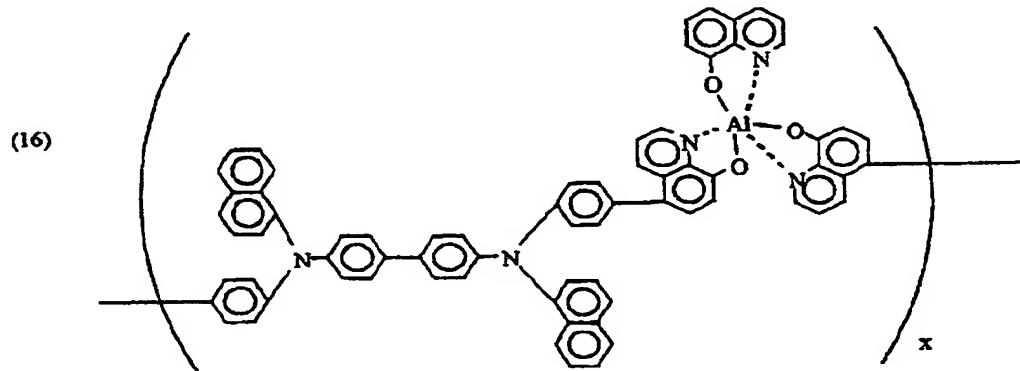
正孔輸送ユニットを共に繰り返し単位として含有するコポリマーが好ましい。即ち、特に好ましいものとしては、



で表されるものである。ここで、 $m, n > 1, x > 1$ である。具体的には、例えば、下式 (15) で表されるジアミン系正孔輸送ユニットとオキサジアゾール系電子輸送ユニットを含有するコポリマーや、



下式 (16) で表されるジアミン系正孔輸送ユニットとキノリン錯体系電子輸送ユニットを含有するコポリマーである。



もっとも、これらに限定されるものではなく、広範囲の化合物が適用できる。ただし、エーテル基、エステル基、ケトン等の結合基は電子トラップとなり、劣化を引き起こす場合も多く好ましくない。

図面の簡単な説明

図1は、本発明の有機EL素子における断面図である。図1中、符号1は基板を、符号2は陽極を、符号3は発光層を、符号4は陰極を、符号5は電源を、また符号10は、有機EL素子を示す。

発明を実施するための最良の形態

本発明の有機EL素子における実施形態を、図1を参照しつつ、より具体的に

説明する。図1は本発明の有機EL素子10の1実施形態を表す断面図である。下層から、基板1、陽極2、発光層3および陰極4の順に積層して構成してある。そして、陽極2と、陰極4は、それぞれ電源5と電気接続されており、陽極2と、陰極4との間に所定電圧を印加

できるようにしてある。以下、有機EL素子10の主構成要素である、発光層等について具体的に説明する。

1. 発光層

(1) 分子化合物

本発明の有機EL素子において、発光層に電子輸送ユニットと正孔輸送ユニットとを直接或いは連結基で結合して構成した分子化合物を含むことが必要である。

このような分子化合物は、物理的に離れた電子輸送ユニットおよび正孔輸送ユニットで、それぞれ別個に電子および正孔を輸送することができるため、高い電子移動度および正孔移動度を得ることができる。また、1つの分子化合物内で電子および正孔をそれぞれ輸送するため、電子および正孔の輸送バランスにも優れている。したがって、有機EL素子における発光層に用いた場合に、低電圧の印加で高輝度発光を得ることができる。また、このような分子化合物は高分子量化しやすく、結晶化する傾向が少なく、耐熱性に優れているため、有機EL素子の耐久性を向上させることができる。

但し、分子化合物を選択するにあたり、含有する電子輸送ユニットと正孔輸送ユニットが、エキサイプレックスまたは電荷移動錯体を形成しないことが好ましい。エキサイプレックスまたは電荷移動錯体を形成すると、発光層における再結合サイト形成物質に対して、エネルギーが移動するのを阻害し、発光輝度および発光効率を著しく低下させる傾向がある。

また、化合物とは、電子輸送ユニットと正孔輸送ユニットとを、直接或いは連結基で結合して構成した化合物と定義することができる。また、分子化合物における電子輸送ユニットとは、主として電子輸送能を有する構造部位と定義され、分子化合物における正孔輸送ユニットとは、主

として正孔輸送能を有する構造部位と定義される。

ここで、分子化合物における正孔輸送ユニットとしては、正孔移動度が、 $1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V s}$ 以上の値とすることが好ましく、 $1 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-1} \text{ m}^2/\text{V s}$ の範囲内の値とすることがより好ましい。このように正孔移動度を限すると、高速応答可能な有機EL素子を提供することができ、また、電子移動度との調整も容易となる。

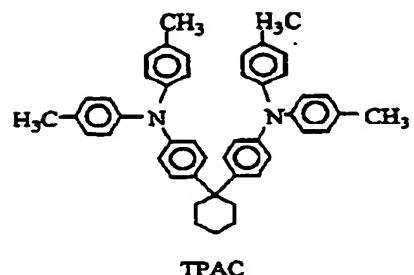
なお、正孔輸送ユニットの正孔移動度は、正孔輸送ユニットの構造に該当する化合物を単独で製膜し、得られた膜に対して、 $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6 \text{ V}/\text{m}$ の範囲の電圧を印加した場合に、測定される値である。

また、分子化合物における正孔輸送ユニットとしては、耐久性が良好となる観点から非晶性固体を形成しやすいものが好ましく、さらに、可視光領域における発光輝度を低下させないように、400 nm 以上の波長で実質的に透明であることが好ましい。

また、正孔輸送ユニットに該当する化合物としてトリフェニルアミン類が挙げられるが、その中でも、トリアリールアミンを少なくとも2以上含む化合物が好ましく、したがって、窒素元素を2以上含む化合物を使用することが好ましい。

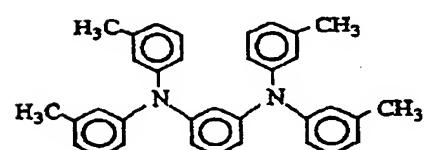
より具体的には、下記式(17)～(24)で表される少なくとも一つの化合物からなる構造を具体的に挙げることができる。なお、式(17)、式(18)、式(21)および(22)は、含窒素数が2個の例であり、式(19)および式(20)は含窒素数が3個の例であり、式(23)および式(24)は含窒素数が4個の例である。

(17)



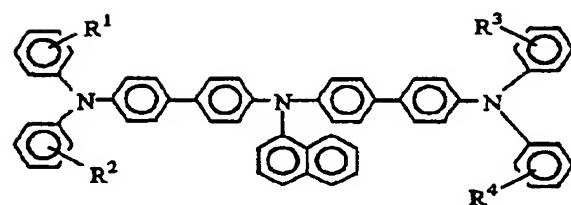
TPAC

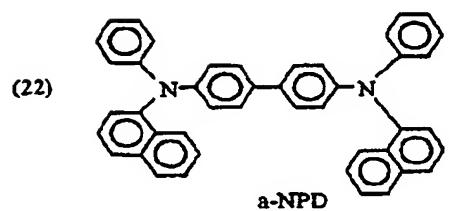
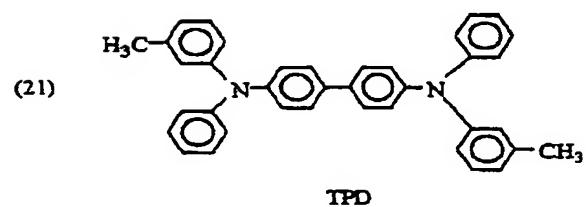
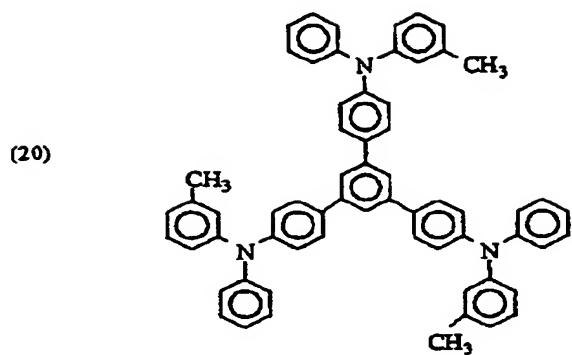
(18)

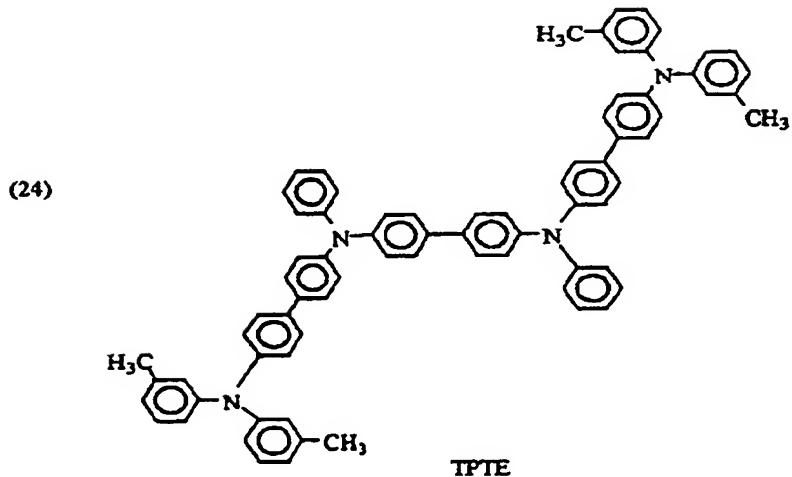
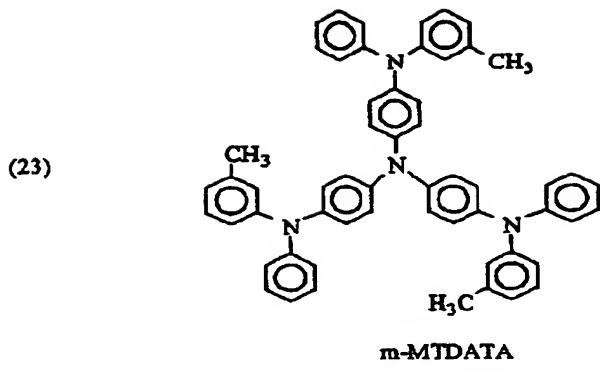


PDA

(19)







[式(19)中、R¹、R²、R³、R⁴は、それぞれ同一でも異なつ良く、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数6～20のアルキル置換アリール基または炭素数12～30のアリールオキシアリール基である。]

なお、正孔輸送ユニットを構成する誘導体において、末端に位置するフェニル、ナフチル、メチル置換フェニルを、炭素数6～20のアリーレン、炭素数6～20のアルキル置換アリーレン、炭素数6～20のアルコキシ置換アリーレン、炭素数12～30のアリールオキシアリーレンに置換することも可能である。

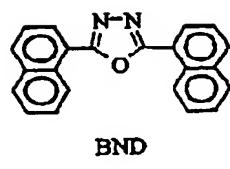
一方、分子化合物における電子輸送ユニットについては、電子移動度を、 $1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V s}$ 以上の値とすることが好ましく、 $2 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-1} \text{ m}^2/\text{V s}$ の範囲内の値とすることがより好ましい。このように電子移動度のを制限すると、高速応答可能な有機EL素子を提供することができ、また、正孔移動度との調整も容易となる。

なお、電子輸送ユニットの電子移動度は、電子輸送ユニットの構造に該当する化合物を単独で製膜し、その膜に $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$ V/cm の範囲のを印加した場合に、測定される値である。

また、分子化合物における電子輸送ユニットとしては、オキサジアゾール環、トリアゾール環、フェナントロリン環、キノキサリン環または、縮合環を 2 個以上、より好ましくは 3 個以上含む化合物が挙げられる。

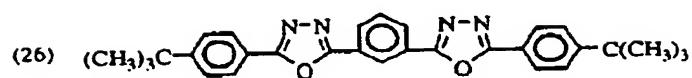
より具体的には、下記式 (25) ~ (31) で表される少なくとも一つの化合物に該当する構造を挙げることができる。なお、式 (25)、式 (26) および式 (31) はオキサジアゾール誘導体の例であり、式 (27) はキノリン誘導体の例であり、式 (28) はベンツキノリン誘導体の例であり、式 (29) はフェナントロリン誘導体の例であり、式 (30) はトリアゾール誘導体の例である。

(25)



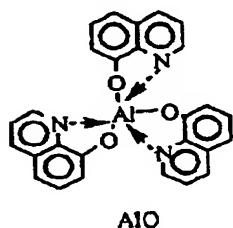
BND

(26)



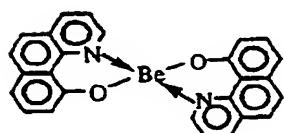
OXD

(27)

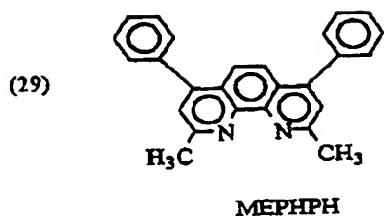


AlQ

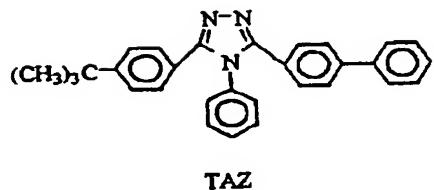
(28)



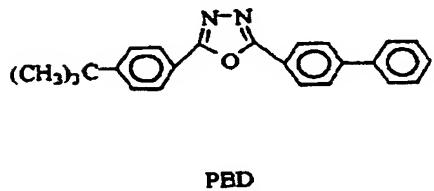
Bebq2



(30)



(31)



なお、式(27)や式(28)の化合物から理解されるように、本発明において電子輸送ユニットの誘導体と言う時には、金属錯体の例も含んでいる。さらには、上記化合物において、末端に位置するフェニル、ビフェニル、アルキル置換フェニル、ナフチル、アルキル基は、炭素数6～20のアリール、炭素数6～20のアルキル置換アリール、炭素数12～30のアリールオキシアリールに置換することも可能である。

次に、分子化合物における電子輸送ユニットと正孔輸送ユニットとを結合する連結基について説明する。かかる連結基は、電子輸送ユニットと正孔輸送ユニットとの機能を阻害することなく、これらを化学的に結合できるものであれば特に制限されるものではなく、単結合をも含むものである。

但し、発光層における電子輸送性能と正孔輸送性能とのバランスや耐久性等を

容易に調整することができ、また、分子化合物の製造が容易となる点で、アルキレン、ビニレン、エタンジイリデン、スチリル、エーテル、アミンおよびアリーレン等を用いることが好ましい。

なお、これらの連結基は、炭素数1～6のアルキル基（ハロゲン化物やシクロアルキル基を含む。）か、炭素数6～20のアリール基により置換されていても、あるいは非置換であっても良い。

また、電子輸送ユニットと正孔輸送ユニットとを、一定距離物理的に離すことができ、電子輸送能と正孔輸送能との調整が容易となることから、アルキレンの中でも、炭素数が1～6のアルキレン、すなわちメチレン、エチレン、トリメチレン、テトラメチレン等を連結基として用いることがより好ましい。

また、電子輸送ユニットと正孔輸送ユニットとを、一定距離物理的に離すことができるとともに、得られる分子化合物の耐熱性が向上することから、アリーレンの中でも、炭素数が6～40のフェニレン、ナフチ

レン、アントラセンジイル等を連結基として用いることがより好ましい。

さらに、連結基が正孔輸送ユニットと電子輸送ユニットの一部である場合を説明する。正孔輸送ユニットの一部分と電子輸送ユニットの一部分が同一であり、この同一部分を該化合物の中で共有するように結合することを意味する。従って、電子輸送ユニット或いは正孔輸送ユニットとしては、別個に電子又は正孔を運ぶユニットを選択し、前記の同一部分を定めて結合することで使用する化合物と決定しうる。前記同一部分としては、炭素数6～20のアリール基、炭素数1～60のアルキル基等が好ましく用いられる。

(2) 再結合サイト形成物質

再結合サイト形成物質は、両極から注入された電子と正孔がそれぞれ再結合する場所を積極的に提供する物質（ドーバンと称される場合もある。）、あるいは電子と正孔の再結合自体は生じないが、再結合エネルギーが伝搬されて光を発光する場所を提供する物質と定義される。すなわち、分子化合物を単独使用だけでは発光層における発光輝度が乏しい場合に、それを補うために添加される蛍光量子収率が高い物質であり、この再結合サイト形成物質により、電子と正孔とを集中

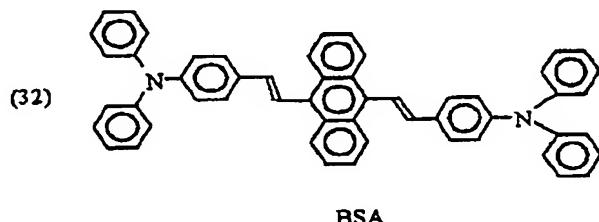
的に発光層の中央付近で再結合させて、発光輝度を高めることができる。

したがって、この再結合サイト形成物質は、蛍光量子収率が高い材料であれば使用可能であり、具体的に、スチリルアミン系化合物、キナクリドン誘導体、ルブレン誘導体、クマリン誘導体およびピラン誘導体等の1種または2種以上の組み合わせが挙げられる。

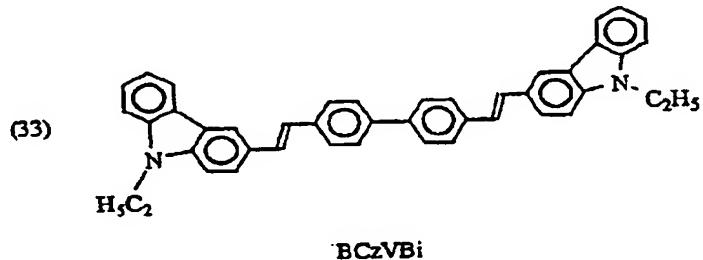
また、再結合サイト形成物質として、共役系高分子のうちポリアリーレンビニレン誘導体が好ましく、特に、炭素数1～50のアルキル基、アルコキシ基置換ポリアリーレン、またはビニレン誘導体が好ましい。

また、これらの化合物のうち、より具体的には下記式(32)～(4

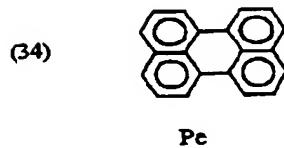
2)で表される少なくと一つの化合物を挙げることができる。



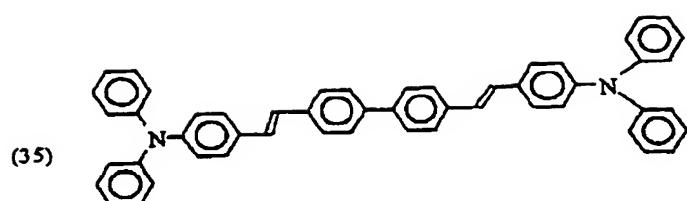
BSA



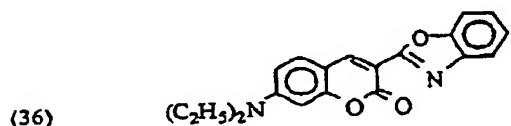
BCzVBi



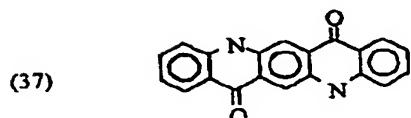
Pe



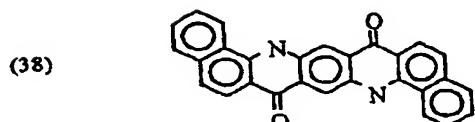
DSBi



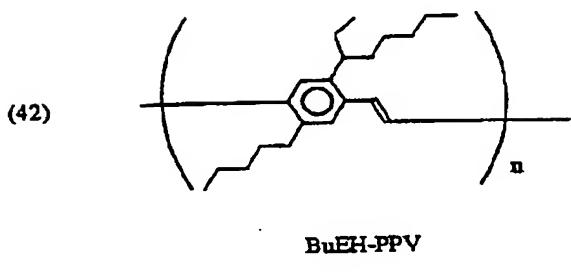
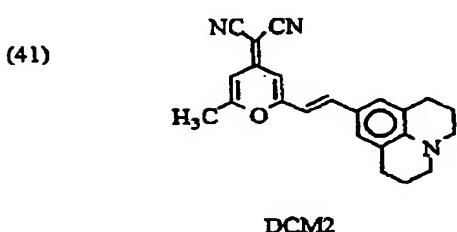
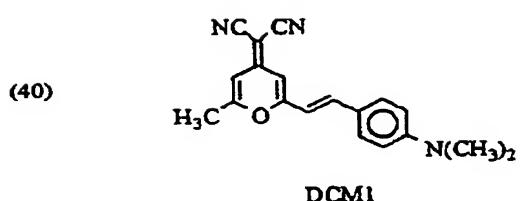
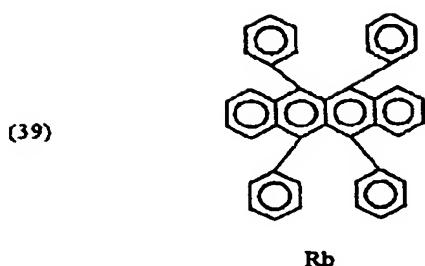
C540



QN1



QN2



[式(42)中の、 n は繰り返し数であり、50以上の整数である。]

また、再結合サイト形成物質は、発光層における発色性を考慮して選択することもことも好ましい。例えば、青色の発色を所望する場合には、上記式(34)で表されるペリレン(Pe)、上記式(33)や式(35)で表されるアミノ置換ジスチリルアリーレン誘導体(BSA)等を使用することが好ましい。

また、緑色の発色を所望する場合には、上記式(37)で表されるQN1や上記式(38)で表されるQN2のキナクリドン誘導体や、上記式(36)で表さ

れるC-540のクマリン誘導体等を使用することが好ましい。

また、黄色の発色を所望する場合には、上記式(39)で表されるルブレン(Rb)誘導体等を使用することが好ましい。

さらに、橙色や赤橙色を所望する場合には、上記式(40)で表されるDCM1や上記式(41)で表されるDCM2等のジシアノメチルピラン誘導体等を使用することが好ましい。

その他、上述した再結合サイト形成物質に対して、同じく上述した分子化合物を単結合、あるいは前記連結基を介して結合した化合物を再結合サイト形成物質として使用することも可能である。

次に、再結合サイト形成物質の配合量について説明する。再結合サイト形成物質の配合量は、発光輝度や発色性を考慮して定めることができるが、具体的に、分子化合物100重量部に対して、0.1～20重量部の範囲内の値とすることが好ましい。再結合サイト形成物質の配合量が0.1重量部未満となると、発光輝度が低下する傾向があり、一方、20重量部を超えると、耐久性が低下する傾向がある。

したがって、有機EL素子における発光輝度と耐久性とのバランスがより良好となる観点から、再結合サイト形成物質の配合量を、分子化合

物100重量部に対して、0.5～20重量部の範囲内の値とすることがより好ましく、1.0～10重量部の範囲内の値とすることがさらに好ましい。

(3) 構造

発光層の構造(形態)についても特に制限されるものではないが、製造が容易となるように单層であることが好ましい。但し、必要に応じて、発光層以外に、電子注入層、正孔注入層、電子輸送層、正孔輸送層等を組み合わせて設けることも好ましい。

また、発光層の厚さについても特に制限されるものではないが、100～1000オングストロームの範囲内の値とするのが好ましい。発光層の厚さが100オングストローム未満となると、ピンホールがない均一な厚さの発光層を形成することが困難となったり、機械的強度が低下しやすい傾向があり、一方、10

000 オングストロームを超えると、製造に長時間を要し、経済的に不利となりやすいためである。

したがって、発光層の厚さを、200～3000 オングストロームの範囲内の値とするのがより好ましく、300～1000 オングストロームの範囲内の値とするのがより好ましい。

(4) 製法

発光層の製法についても特に制限されるものではなく、常法にしたがって形成することができる。例えば、真空蒸着法、スパッタリング法あるいはL B 膜法を採用することができる。また、分子化合物や再結合サイト形成物質を有機溶媒に溶解させて、電極上に塗布、乾燥することにより、発光層を形成することも可能である。

2. 電極

(1) 陽極

陽極には、仕事関数の大きい（例えば、4.0 eV以上）金属、合金、

電気電導性化合物またはこれらの混合物を使用することが好ましい。具体的には、インジウムチンオキサイド(ITO)、インジウム銅、スズ、酸化亜鉛、金、白金、パラジウム等の1種を単独で、または2種以上を組み合わせて使用することができる。

また、陽極の厚さも特に制限されるものではないが、10～1000 nm の範囲内の値とすることが好ましく、10～200 nm の範囲内の値とすることがより好ましい。

なお、発光層から発射された光を、外部に有效地に取り出すことができるよう、陽極は実質的に透明、より具体的には、光透過率が10%以上であることが好ましい。

(2) 陰極

陰極には、仕事関数の小さい（例えば、4.0 eV未満）金属、合金、電気電導性化合物またはこれらの混合物を使用することが好ましい。具体的には、マグネシウム、アルミニウム、インジウム、リチウム、ナトリウム、銀等の1種を単

独で、または2種以上を組み合わせて使用することができる。

また、陰極の厚さも特に制限されるものではないが、10～1000nmの範囲内の値とすることが好ましく、10～200nmの範囲内の値とすることがより好ましい。

以下、実施例により本発明の有機EL素子を更に詳細に説明する。

[合成例]

[合成例1] 化合物1の合成例

(1) TPD'の合成

化合物①111g(330mmol)、3-ヨードトルエン36g(166mmol)、炭酸カリウム57.0g(41mmol)、活性化銅26g(415mmol)を加え、アルゴン気流下、220°Cで48時間攪拌し

た。反応終了後、反応混合物を1,2-ジクロロエタンに溶かして濾過により銅を除去した。溶媒留去後、シリカゲルクロマト(展開溶媒:酢酸エチルエステル:n-ヘキサン=1:1)により目的物とするところのフラクションを集め、収量30gの化合物が得られた。質量分析(FD-MS)を測定したところ、目的物のm/z=426が得られたことより、化合物TPD'が合成できたものと判断した。

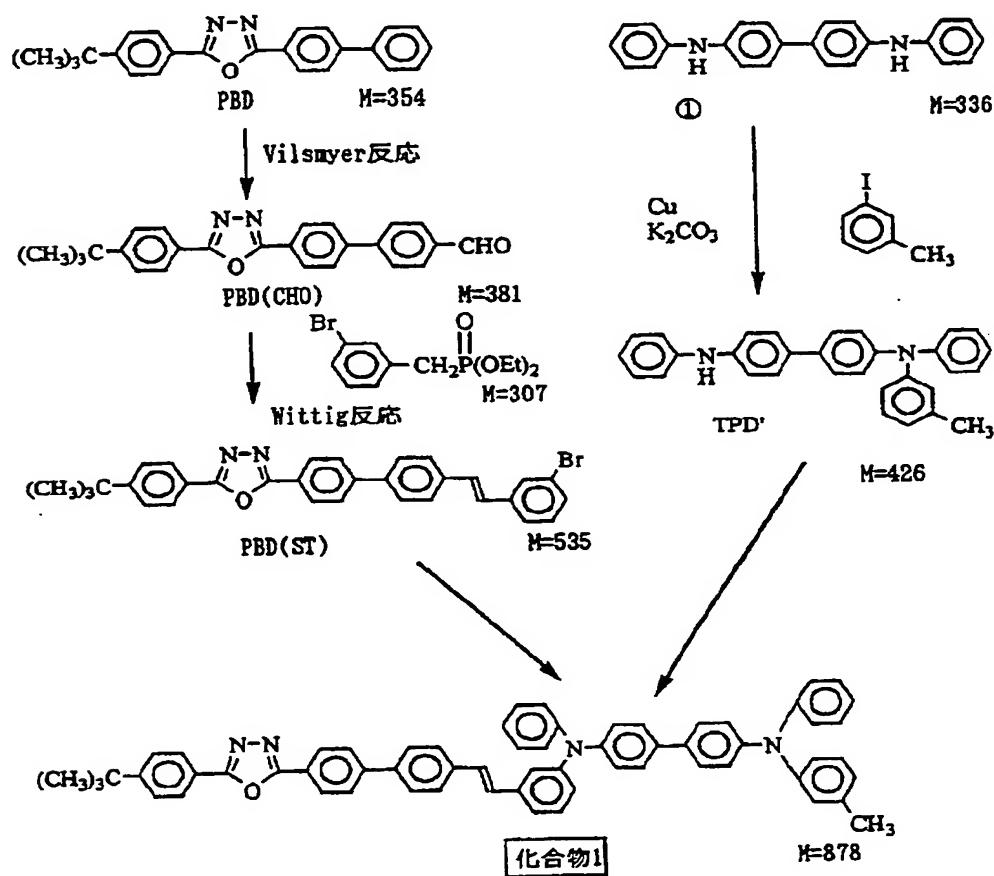
(2) PBD(ST)の合成

市販のPBDをヴィルスマイヤー反応によりホルミル化したPBD(CHO)10g(26mmol)と3-ブロモベンジルジエチルホスファイト8g(26mmol)をDMSO100mlに懸濁させた。これにカリウム-t-ブトキシド3.0g(26mmol)を加え、室温にて6時間攪拌した。反応物にメタノール100mlを加え、析出した結晶をトルエンにて再結晶を行ない、7.0gの白色粉末を得た。質量分析(FD-MS)を測定したところ、目的物のm/z=535が得られたことより、化合物PBD(ST)が合成できたものと判断した。

(3) 化合物1の合成

(1) で合成したTPD' 8.5 g (19.9 mmol) とキシレン50ml、
 $-BuONa$ 2.7 g, $PdCl_2(PPh_3)_2$ を0.15g仕込み、アルゴン気流下、125℃のオイルバス中で30分攪拌した。これに(2)で合成したPBD(ST) 10g (19.9 mmol) /キシレン40mlを加えて3時間攪拌した。反応物を水100mlに投入し、析出した粗結晶をトルエンにて再結晶を行なった。さらにこの化合物を高真空下昇華精製行ない、ポート温度380℃にて淡黄色化合物1.0gを得た。この化合物の質量分析(FD-MS)を測定したところ、目的物の $m/z = 878$ が得られたことより、化合物1が合成できたものと判断した。

化合物1合成スキーム



[合成例2] 化合物8の合成例

N, N ' -ジフェニル-N-(4-ニトロフェニル)-1, 1' -ビフェニル-4, 4 ' -ジアミン②の合成

N, N ' -ジフェニルベンジジン①30. 0 g (89 mmol), P-フルオロニトロベンゼン25. 0 g (178 mmol), 弗化セシウム13. 5 g (89 mmol)に溶媒としてDMSO350mlを加え、アルゴン気流下100°Cで24時間攪拌した。反応終了後、水5000mlへ反応物を投入し、②の赤色粗結晶を得た。この粗結晶を50°C12時間減圧乾燥行ない、そのまま次のステップへ用いた。粗収量40. 0 g N, N ' -ジフェニル-N-(4-ニトロフェニル)-N' -(3-メチルフェニル)-1, 1' -ビフェニル-4, 4 ' -ジアミン③の合成

化合物②40 g (87. 5 mmol)、3-ヨードトルエン36 g (166 mmol)、炭酸カリウム57. 0 g (41 mmol)、活性化銅26 g (415 mmol)を加え、アルゴン気流下、220°Cで48時間攪拌した。反応終了後、反応混合物を1, 2-ジクロロエタンに溶かして濾過により銅を除去した。溶媒留去後、シリカゲルクロマト(展開溶媒: 酢酸エチルエステル: n-ヘキサン=1:1)により精製を行なった。収量15 gの化合物が得られ、質量分析(FD-MS)を測定したところ、目的物のm/z=547が得られたことより、化合物③が合成できたものと判断した。

(3) N, N ' -ジフェニル-N-(4-アミノフェニル)-N' -(3-メチルフェニル)-1, 1' -ビフェニル-4, 4 ' -ジアミン④の合成

化合物③14. 5 g (26. 5 mmol)と5%パラジウムカーボン5. 3 gにDMF200mlを加え、室温(18°C)、常圧、水素雰囲気化でニ

トロ化合物からアミン化合物への還元反応を実施した。8時間反応終了後、パラジウムカーボンをメンブランフィルターにより濾別し、濾液を水500mlへ投入した。この粗生物をトルエンにて再結晶することにより、淡黄色粉末13 gを得た。この化合物の質量分析(FD-MS)を測定したところ、目的物のm/z=517が得られたことより、化合物④が合成できたものと判断した。

(4) 化合物 8 の合成

上記で合成した化合物④6.5 g (12.6 mmol) とオキサジアゾール誘導体⑤18.7 g (38 mmol) (尚、このオキサジアゾール誘導体は文献 Synthetic Metals 91 (1997) 223-228に基づき、5-ヨードイソフタロイルクロライドと5-フェニルテトラゾールとの反応により得られたものを用いた。), 炭酸カリウム17.6 g (12.6 mmol)、活性化銅8 g (12.6 mmol)を加え、アルゴン雰囲気下、220°Cで48時間攪拌した。反応終了後、反応混合物をTHFに溶かして、濾過により銅を除去した。さらにTHFを溶媒留去し、カラムクロマトグラフ法(展開溶媒トルエン:n-ヘキサン=2:1)により精製を実施した。

さらにこの化合物を高真空下昇華精製行ない、ポート温度340°Cにて淡黄色化合物1.0 gを得た。この化合物の質量分析(FD-MS)を測定したところ、目的物のm/z = 1245が得られたことより、化合物8が合成できたものと判断した

(2) N,N'-ジフェニル-N,N'-[4-アミノフェニル]-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン⑦の合成

化合物⑥35 g (60.5 mmol) と5%パラジウムカーボン25 gにDMF 250 mlを加え、室温(18°C)、常圧、水素雰囲気化でニトロ化合物からアミン化合物への還元反応を実施した。8時間反応終了後、

パラジウムカーボンをメンブランフィルターにより濾別し、濾液を水500 mlへ投入した。この粗生物をトルエンにて2回再結晶することにより、淡黄色粉末27 gを得た。この化合物の質量分析(FD-MS)を測定したところ、目的物のm/z = 518が得られたことより、化合物⑦が合成できたものと判断した。

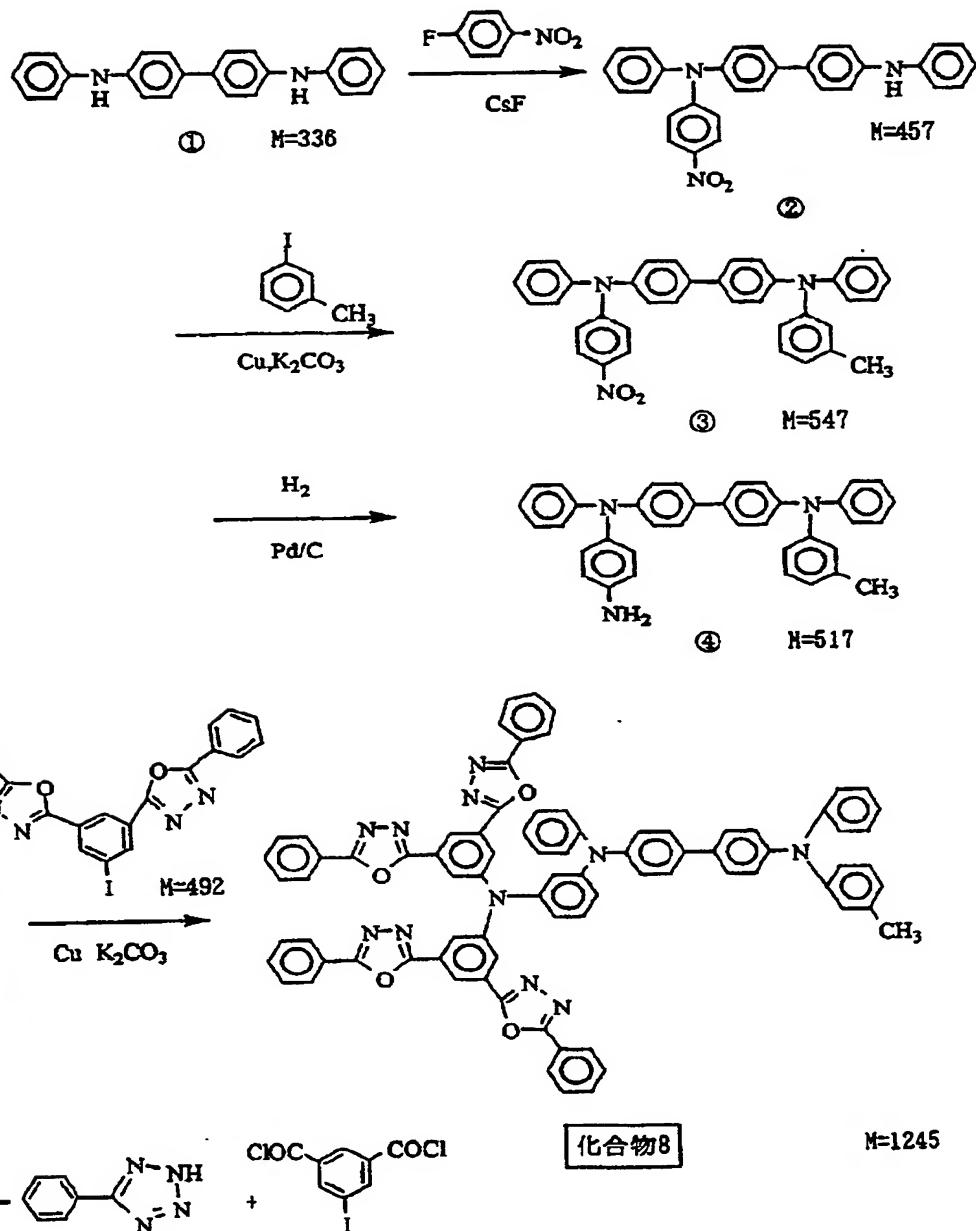
(3) 化合物 9 の合成

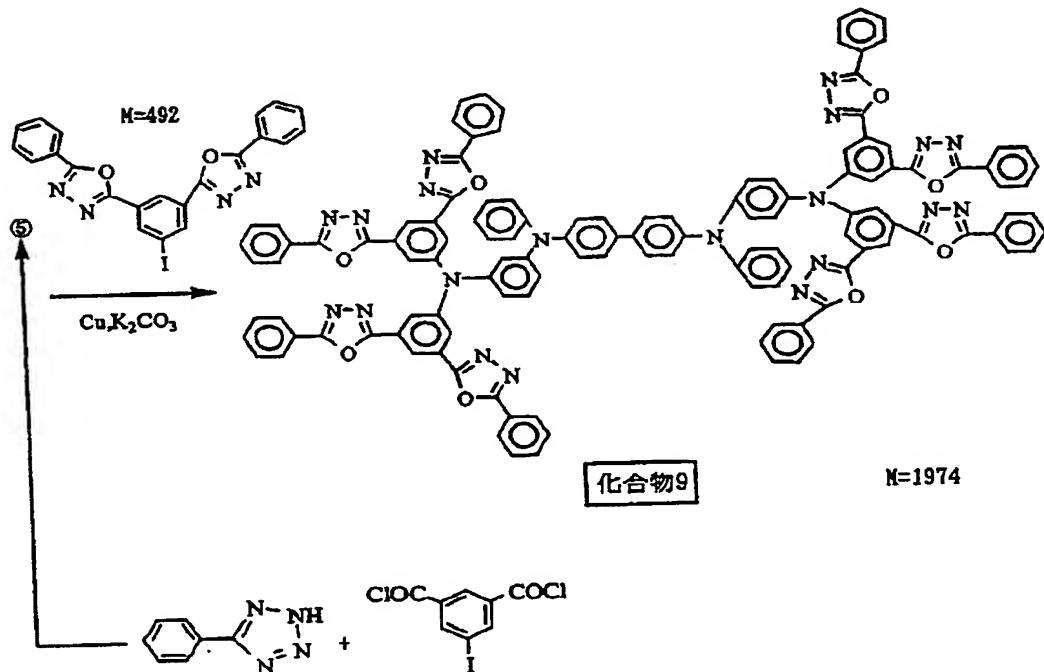
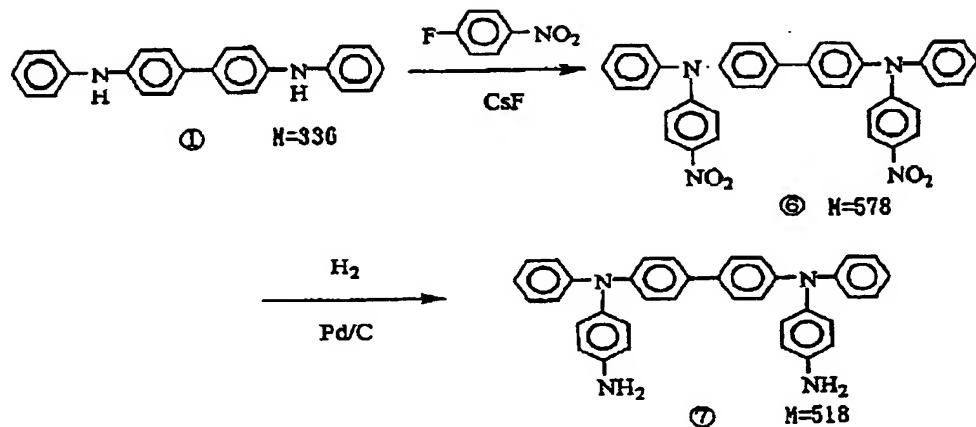
上記で合成した化合物⑦7.6 g (14.7 mmol) とオキサジアゾール誘導体⑤197 g (400 mmol) (尚、このオキサジアゾール誘導体は文献 Synthetic

nthetic Metals 91 (1997) 223-228に基づき、5-ヨードイソフタロイルクロライドと5-フェニルテトラゾールとの反応により得られたものを用いた), 炭酸カリウム 19.2 g (139 mmol)、活性化銅 8.8 g (139 mmol) を加え、アルゴン雰囲気下、220°Cで48時間攪拌した。反応終了後、反応混合物を THF に溶かして、濾過により銅を除去した。さらに THF を溶媒留去し、カラムクロマトグラフ法（展開溶媒トルエン：n-ヘキサン = 2 : 1）により精製を実施した。

さらにこの化合物を高真空下昇華精製行ない、ポート温度 380°Cにて淡黄色化合物 1.2 gを得た。この化合物の質量分析 (FD-MS) を測定したところ、目的物の $m/z = 197.4$ が得られたことより、化合物 9 が合成できたものと判断した。

化合物8合成スキーム



化合物9合成スキーム

[実施例 1]

(有機EL素子の作製)

縦25mm、横75mm、厚さ1.1mmのガラス基板上に、蒸着法を用いて、厚さ100nmのインジウムチンオキサイド（ITO）薄膜を陽極として形成し、透明支持基板とした。この透明支持基板を、イソプロピルアルコールを用い

て、5分間超音波洗浄した後、純水を用いてさらに5分間洗浄した。窒素吹き付け乾燥後、UVオゾン洗浄を30分間実施した。

次いで、洗浄した透明支持基板を、真空蒸着装置（日本真空技術（株）製）における真空チャンバ内のホルダーに固定し、同じく真空チャンバ内に設けられたモリブデン製の2個の抵抗加熱ポートにそれぞれ、式（1）で表される分子化合物200mgと、再結合サイト形成物質としての式（26）で表される4,4'-ビス[2-(4-(N,N-ジフェニルアミノ)フェニル)ビニル]ビフェニル（DSBi）200mgとを収容した。

この状態で、真空チャンバの圧力を 1×10^{-4} Paまで減圧した後、2個の抵抗加熱ポートを同時に加熱し、分子化合物および再結合サイト形成物質からなる、厚さ80nmの発光層を形成した。なお、発光層における分子化合物および再結合サイト形成物質の混合比率は、重量比で、40:1であることが別途確認された。

次いで、真空チャンバ内から、発光層が形成された透明支持基板を取り出し、ステンレス製のマスクを発光層面に接着し、電極形成部分以外を覆った状態で、真空チャンバ内のホルダーに再び固定した。また、真空チャンバ内に設けられたタンクステン製のバスケット内に銀ワイヤ0.5gを収容し、さらに、抵抗加熱ポートにマグネシウムリポン1gを収容した。

この状態で、真空チャンバの圧力を 1×10^{-4} Paまで減圧した後、バスケットおよび抵抗加熱ポートを同時に加熱し、銀を0.1nm/sec.の蒸着速度、マグネシウムを1.8nm/sec.の蒸着速度で蒸着した。こうして、厚さ200nmの陰極（マグネシウム/銀混合電極）を形成し、本発明の有機EL素子とした。

（有機EL素子の評価）

得られた有機EL素子の陽極と陰極との間に、10Vの電圧を、電流密度が20mA/cm²の条件で印加し、初期評価を行ったところ、ピーク波長が40nmである青色の均一発光が得られた。また、輝度計を用いて、青色発光の発光輝度を測定したところ、95cd/m²という高い値であり、発光効率は、0.1

5 ルーメン／Wであった。

また、初期評価の終了した有機EL素子を窒素気流中に載置し、発光輝度が 100 cd/m^2 となるように印加電圧の値を設定した。その状態で定電流駆動続けたところ、発光輝度が初期値の半分である 50 cd/m^2 となるのに、約000時間という長時間を要した。したがって、本発明の有機EL素子は、優れた耐久性を有していることが確認された。

〔実施例2〕

(有機EL素子の作製)

実施例1における式(1)で表される分子化合物の代わりに、式(4)で表される分子化合物を用い、また実施例1における4, 4'-(2-(4-(N,N-ジフェニルアミノ)フェニル)ビニル)ビフェニル(DSBi)の代わりに、式(31)で表されるDCM1を用いたほかは、実施例1と同様に、有機EL素子を作製した。

(有機EL素子の評価)

得られた有機EL素子の陽極と陰極との間に、10Vの電圧を、電流密度が 20 mA/cm^2 の条件で印加し、初期評価を行ったところ、ピー

ク波長が 50 nm である橙色の均一発光が得られた。また、橙色発光の発光輝度を、輝度計を用いて測定したところ、 47 cd/m^2 という高い値であり、発光効率も 0.07 ルーメン/W という値が得られた。

また、初期評価の終了した有機EL素子を窒素気流中に載置し、発光輝度が 100 cd/m^2 となるように印加電圧の値を設定した。その状態で定電流駆動続けたところ、発光輝度が初期値の半分である 50 cd/m^2 となるのに、約000時間という長時間を要した。したがって、本発明の有機EL素子は、優れた耐久性を有していることが確認された。

〔実施例3～7〕

(有機EL素子の作製)

実施例3, 4, 6においては、実施例1における式(1)で表される分子化合物の代わりに、表1に表れた分子化合物を用いたほかは、実施例1と同様に、有

機EL素子を作製した。具体的には、実施例3では式(2)で表される分子化合物を用い、実施例4では式(3)で表される分子化合物を用い、実施例6では式(5)で表される分子化合物を用いた。また、実施例5および実施例7においては、分子化合物として式(4)および式(6)でそれぞれ表される化合物を用い、さらに再結合サイト形成物質を添加しなかった以外は、実施例1と同様に、有機EL素子を作製した。

(有機EL素子の評価)

実施例1と同様に、得られた有機EL素子の陽極と陰極との間に、10Vの電圧を、電流密度が20mA/cm²の条件で印加し、初期評価を行った。得られた発光輝度、発光効率および発光色の結果を表1に示す。

[表1]

実施例	分子化合物	再結合サイト形成物質	発光色	電圧(V)	電流(mA/cm ²)	輝度(cd/m ²)	発光効率(lm/W)
1	式(1)	DSBi	青	10	20	95	0.15
2	式(4)	DSMI	橙	10	20	47	0.07
3	式(2)	DSBi	青	10	18	70	0.12
4	式(3)	DSBi	青	10	18	80	0.14
5	式(4)	添加なし	緑	10	21	100	0.15
6	式(5)	DSBi	青	10	20	200	0.31
7	式(6)	添加なし	緑	10	21	150	0.22
8	式(1)	BuEH-PPV	緑	7	20	120	0.27
9	式(8)	添加なし	青	10	16	150	0.29
10	式(8)	DSBi	青	10	18	200	0.35
11	式(9)	Rb	黄	10	18	180	0.31
12	式(10)	Rb	黄	10	18	180	0.31
13	式(11)	QN1	緑	10	17	210	0.39
14	式(13)	QN2	緑	10	18	200	0.35

[実施例8]

(有機EL素子の作製)

縦25mm、横75mm、厚さ1.1mmのガラス基板上に、蒸着法用いて、厚さ100nmのインジウムチンオキサイド(ITO)薄膜を陽極として形成し、透明支持基板とした。この透明支持基板を、イソプロピルアルコールを用いて、5分間超音波洗浄した後、純水を用いてさらに5分間洗浄した。

次いで、式(1)で表される分子化合物と、再結合サイト形成物質としての式(42)で表されるブチルエチルヘキシルポリフェニレン誘導体(とを容器内に収容し、トルエンを用いて均一に溶解させて塗布液とした。

次いで、透明支持基板上に、スピンドルコータを用いて1000 rpmの回転条件下、塗布液を塗布した後、加熱乾燥して、厚さ95 nmの発光

層を形成した。

次いで、実施例1と同様に、厚さ200 nmの陰極(マグネシウム/銀混合電極)を発光層上に形成し、本発明の有機EL素子とした。

(有機EL素子の評価)

得られた有機EL素子の陽極と陰極との間に、7 Vの電圧を印加し、初期評価を行ったところ、緑色の均一発光が得られた。また、輝度計を用いて、発光輝度を測定したところ、 120 cd/m^2 という高い値が得られ、発光効率も0.27ルーメン/Wという値が得られた。

[実施例9~14]

(有機EL素子の作製)

実施例8における分子化合物及び再結合サイト形成物質の代わりに、表1に表された分子化合物及び再結合サイト形成物質を用いたほかは、実施例8と同様に、有機EL素子を作製した。

(有機EL素子の評価)

実施例1と同様に、得られた有機EL素子の陽極と陰極との間に、10 Vの電圧を、電流密度が 20 mA/cm^2 の条件で印加し、初期評価を行った。得られた発光輝度、発光効率および発光色の結果を表1に示す。

産業上の利用分野

発光層が、電子輸送ユニットと正孔輸送ユニットとを直接或いは連結基で結合して構成した分子化合物からなり、かつ、当該発光層は、再結合サイト形成物質を含んでいることにより、高輝度で、耐久性に優れた有機EL素子を提供することが可能となった。また、発光層を単層とすることもできることから、作製時間や作製工程が短縮化され、製造容易な有機EL素子を提供することが可能となっ

た。

【国際調査報告】

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP99/01873	
A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int. C1' C09K11/06, H05B33/14			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） Int. C1' C09K11/06, H05B33/14			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの			
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CA (STN), REGISTRY (STN)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
X Y	JP, 9-188756, A (ケミプロ化成株式会社) 22. 7 月, 1997 (22. 07. 97)、特許請求の範囲、【001 1】欄 (ファミリーなし)	1, 2, 4-9, 12, 13 3, 11	
X Y	JP, 3-205479, A (株式会社リコー) 6. 9月, 199 1 (06. 09. 91)、特許請求の範囲、第3頁下欄～第5頁、 第6頁右上欄12行～15行 (ファミリーなし)	1, 2, 4-9, 12 3, 11	
X Y	JP, 8-311051, A (株式会社リコ-) 26. 11月, 1 996 (26. 11. 96)、特許請求の範囲、【0033】欄 (ファミリーなし)	1, 2, 4-9, 12 3, 11	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。		<input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。	
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</p> <p>「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</p> <p>「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）</p> <p>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p> <p>の日の後に公表された文献</p> <p>「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「&」同一パテントファミリー文献</p>			
国際調査を完了した日 29. 06. 99	国際調査報告の発送日 13.07.99		
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 渡辺 駿子	印	4V 9279
	電話番号 03-3581-1101 内線 3483		

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP99/01873
C(続き) .		
引用文献の カテゴリーキー	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P、X	JP, 10-251633, A (東洋インキ株式会社) 22. 9月. 1998 (22. 09. 98) & EP, 866110, A1	1-12
X	JP, 6-172751, A (イーストマン コダック カンパニー) 21. 6月. 1994 (21. 06. 94) & EP, 579151, A2	1, 2, 4-9, 12
Y	JP, 11-60660, A (シェイエスアール株式会社) 2. 3月. 1999 (02. 03. 99) 、特許請求の範囲 (ファミリーなし)	3, 11
P、X	JP, 8-78163, A (ケミプロ化成株式会社) 22. 3月. 1996 (22. 03. 96) 、【0033】欄 (ファミリーなし)	1-13
Y		3, 11

(注) この公表は、国際事務局（W I P O）により国際公開された公報を基に作成したものである。

なおこの公表に係る日本語特許出願（日本語実用新案登録出願）の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項（実用新案法第48条の13第2項）により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.